



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer : **0 604 367 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer : **93810878.4**

(51) Int. Cl.⁵ : **C08G 69/48, C08K 5/5333,
C08L 77/00, C08G 81/02,
// (C08L77/00, 63:00)**

(22) Anmeldetag : **14.12.93**

(30) Priorität : **22.12.92 CH 3939/92**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
29.06.94 Patentblatt 94/26

(84) Benannte Vertragsstaaten :
DE ES FR GB IT NL

(71) Anmelder : **CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)**

(72) Erfinder : **Pfaendner, Rudolf, Dr.
Sackgasse 3
D-64668 Rimbach/Odenwald 1 (DE)
Erfinder : Herbst, Heinz, Dr.
Hohensteiner Strasse 40
D-64686 Lautertal-Reichenbach (DE)
Erfinder : Hoffmann, Kurt, Dr.
Am Kochengraben 30
D-64686 Lautertal 1 (DE)**

(54) **Molekulargewichtserhöhung von Polyamiden.**

(57) Durch Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes (Glaspunktes) und Zusatz eines multifunktionalen Epoxidharzes und eines sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureesters bzw. -halbesters lässt sich eine Molekulargewichtserhöhung von Polyamid, sowie Polyamid-Recyclat, erreichen.

PTO 2000-1555

S.T.I.C. Translations Branch

P 0 604 367 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Molekulargewichtserhöhung von Polyamiden sowie die nach dem Verfahren erhältlichen Polyamide.

Polyamide sind wichtige thermoplastische Werkstoffe aus der Gruppe der technischen Kunststoffe mit hoher Festigkeit, Steifigkeit, Härte und Wärmeformbeständigkeit. Diese mechanischen und physikalischen Eigenschaften hängen entscheidend vom Molekulargewicht des Polymeren ab. Eine hochwertige Wiederverwertung von gebrauchten Polyamiden und von Produktionsabfällen z.B. aus der Faserproduktion und dem Spritzgiessbereich ist aufgrund reduzierten Molekulargewichts ohne eine Nachbehandlung nur eingeschränkt möglich.

Eine Verbesserung der Materialeigenschaften von gebrauchten beziehungsweise thermisch oder hydrolytisch vorgeschädigten Polyamiden, wobei die Schädigung typischerweise mit einer Molekulargewichtsenkung einhergeht, ist grundsätzlich bekannt. Als Polykondensationsprodukte sind Polyamide beispielsweise einer Nachkondensation im festen Zustand zugänglich (S. Fakirov, Kunststoffe 74 (1984), 218 und R.E. Grützner, A. Koine, Kunststoffe 82 (1992), 284). Diese Methode ist jedoch langwierig und reagiert darüber hinaus empfindlich auf Verunreinigungen, wie sie in Altmaterial zugegen sein können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Entwicklung eines Verfahrens, das eine wesentliche Molekulargewichtserhöhung von Polyamiden in verhältnismässig kurzer Zeit erlaubt.

Überraschenderweise gelingt durch Aufschmelzen und durch Zusatz eines Gemisches mindestens eines multifunktionellen Epoxidharzes und eines sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureesters bzw. -halbesters zu Polyamid eine wesentliche Molekulargewichtserhöhung des Polyamids. Diese Molekulargewichtserhöhung bewirkt eine Eigenschaftsverbesserung der Polyamide, insbesondere im Spritzgiessbereich und bei Recyclaten.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Molekulargewichtserhöhung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polyamid unter Zusatz eines multifunktionellen Epoxidharzes und eines sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkylphosphonsäureesters bzw. -halbesters oberhalb des Schmelzpunktes (Glaspunktes) des Polyamids erhitzt.

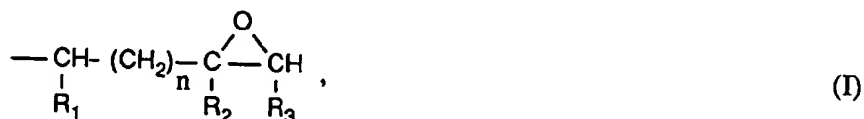
Unter Polyamiden sind aliphatische und aromatische Polyamide oder Copolyamide, die sich von Diaminen und Dicarbonsäuren und/oder von Aminocarbonsäuren oder den entsprechenden Lactamen ableiten, zu verstehen. Die in Frage kommenden Monomeren weisen vorzugsweise 6-12 C-Atome auf. Geeignete Polyamide sind beispielsweise: PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, sowie auch amorphe Polyamide vom Typ Trogamid PA 6-3-T und Grilamid TR 55. Polyamide der genannten Art sind allgemein bekannt und im Handel erhältlich.

Besondere Bedeutung erlangt die Erfindung bei Polyamid-Recyclaten, wie sie bei Produktionsabfällen, Wertstoffsammlungen oder durch sogenannte Rücknahmeverpflichtungen z.B. bei der Automobilindustrie oder im Elektrobereich gewonnen werden. Die Polyamid-Recyclate sind dabei in vielfältiger Weise thermisch und/oder hydrolytisch geschädigt. Dabei kann es sich grundsätzlich um die bereits angegebenen Polyamide handeln; es können aber auch, bedingt durch die Art der Sammlung, Gemische beispielsweise von Polyamid-6 und Polyamid-6.6 eingesetzt werden. Ausserdem können diese Recyclate auch in untergeordneten Mengen Beimischungen von Kunststoffen anderer Struktur wie beispielsweise Styrolpolymere (ABS, ASA) oder Polyester enthalten, sowie übliche Verunreinigungen wie z.B. Lackreste, Metallspuren, Treibstoffreste oder auch Wasserspuren.

Vorzugsweise werden als Polyamide PA 6 und PA 6.6 oder ihre Mischungen, sowie Recyclate auf dieser Basis eingesetzt.

Multifunktionelle Epoxidharze können eine aliphatische, aromatische, cycloaliphatische, araliphatische oder heterocyclische Struktur haben; sie enthalten Epoxidgruppen als Seitengruppen oder diese Gruppen bilden einen Teil eines alicyclischen oder heterocyclischen Ringsystems. Die Epoxidgruppen sind vorzugsweise als Glycidylgruppen über Ether- oder Esterbindungen mit dem Restmolekül verbunden, oder es handelt sich um N-Glycidyl-derivate von heterocyclischen Aminen, Amiden oder Imiden. Epoxidharze dieser Typen sind allgemein bekannt und im Handel erhältlich.

Die Epoxidharze enthalten wenigstens zwei Reste der Formel I



wobei diese Reste direkt an Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatome gebunden sind, worin R₁ und R₃ beide Wasserstoff sind, R₂ Wasserstoff oder Methyl und n = 0 ist, oder worin R₁ und R₃ zusammen -CH₂-CH₂- oder

-CH₂-CH₂-CH₂- bedeuten, R₂ dann Wasserstoff und n = 0 oder 1 ist.

Beispielhaft für Epoxidharze sind zu erwähnen:

I) Polyglycidyl- und Poly-(β-methylglycidyl)-ester erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül und Epichlorhydrin bzw. Glycerindichlorhydrin bzw. β-Methyl-epichlorhydrin. Die Umsetzung erfolgt zweckmässig in der Gegenwart von Basen.

Als Verbindungen mit mindestens zwei Carboxylgruppen im Molekül können aliphatische Polycarbonsäuren verwendet werden. Beispiele für diese Polycarbonsäuren sind Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebazinsäure oder dimerisierte bzw. trimerisierte Linolsäure.

Es können aber auch cycloaliphatische Polycarbonsäuren eingesetzt werden, wie beispielsweise Tetrahydrophthalsäure, 4-Methyltetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure oder 4-Methylhexahydrophthalsäure.

Weiterhin können aromatische Polycarbonsäuren Verwendung finden, wie beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Trimellitsäure oder Pyromellitsäure.

Ebenfalls können auch carboxyterminierte Addukte, z.B. von Trimellitsäure und Polyolen, wie beispielsweise Glycerin oder 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan verwendet werden.

II) Polyglycidyl- oder Poly-(β-methylglycidyl)-ether erhältlich durch Umsetzung einer Verbindung mit mindestens zwei freien alkoholischen Hydroxygruppen und/oder phenolischen Hydroxygruppen und einem geeignet substituierten Epichlorhydrin unter alkalischen Bedingungen, oder in Anwesenheit eines sauren Katalysators und anschliessender Alkalibehandlung.

Ether dieses Typs leiten sich beispielsweise ab von acyclischen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol und höheren Poly-(oxyethylen)-glykolen, Propan-1,2-diol, oder Poly-(oxypropylen)-glykolen, Propan-1,3-diol, Butan-1,4-diol, Poly-(oxytetramethylen)-glykolen, Pentan-1,5-diol, Hexan-1,6-diol, Hexan-2,4,6-triol, Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan, Bistrimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, sowie von Polyepichlorhydrinen.

Sie leiten sich aber auch beispielsweise ab von cycloaliphatischen Alkoholen wie 1,3- oder 1,4-Dihydroxycyclohexan, Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan oder 1,1-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohex-3-en oder sie besitzen aromatische Kerne wie N,N-Bis-(2-hydroxyethyl)-anilin oder p,p'-Bis-(2-hydroxyethylamino)-diphenylmethan.

Die Epoxidharze können sich auch von einkernigen Phenolen ableiten, wie beispielsweise von Resorcin oder Hydrochinon; oder sie basieren auf mehrkernigen Phenolen wie beispielsweise auf Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxybiphenyl, 2,2'-Dihydroxybiphenyl, einem Gemisch von Bis(hydroxyphenyl)methanen (Bisphenol F) oder 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren oder auf unter sauren Bedingungen erhaltene Kondensationsprodukte von Phenolen mit Formaldehyd wie Phenol-
Novolake.

III) Poly-(N-glycidyl)-Verbindungen sind beispielsweise erhältlich durch Dehydrochlorierung der Reaktionsprodukte von Epichlorhydrin mit Aminen, die mindestens zwei Aminowasserstoffatome enthalten. Bei diesen Aminen handelt es sich zum Beispiel um Anilin, Toluidin, n-Butylamin, Bis-(4-aminophenyl)-methan, m-Xylylendiamin oder Bis-(4-methylaminophenyl)-methan, aber auch N,N,O-Triglycidyl-m-aminophenol oder N,N,O-Triglycidyl-p-aminophenol.

Zu den Poly-(N-glycidyl)-Verbindungen zählen aber auch N,N'-Diglycidylderivate von Cycloalkylenharnstoffen, wie Ethylenharnstoff oder 1,3-Propylenharnstoff, und N,N'-Diglycidylderivate von Hydantoinen, wie von 5,5-Dimethylhydantoin.

IV) Beispiele für Poly-(S-glycidyl)-Verbindungen sind Di-S-glycidylderivate, die sich von Dithiolen, wie beispielsweise Ethan-1,2-dithiol oder Bis-(4-mercaptomethylphenyl)-ether ableiten.

V) Beispiele für Epoxidharze mit einem Rest der Formel I, worin R₁ und R₃ zusammen -CH₂-CH₂- bedeuten und n 0 ist, sind Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ether, 2,3-Epoxycyclopentylglycidylether oder 1,2-Bis-(2,3-epoxycyclopentyl)-ethan. Ein Epoxidharz mit einem Rest der Formel I, worin R₁ und R₃ zusammen -CH₂-CH₂- sind und n 1 bedeutet, ist beispielsweise 3,4-Epoxi-6-methyl-cyclohexancarbonsäure-(3',4'-epoxy-6'-methyl-cyclohexyl)-methylester.

Vorzugsweise finden Epoxidharze mit zwei funktionellen Gruppen Verwendung. Es können aber auch prinzipiell Epoxidharze mit drei oder mehr funktionellen Gruppen eingesetzt werden. Hierbei wird man jedoch mit vergleichsweise niedrigen Zusatzkonzentrationen arbeiten, um eine Vernetzung des Polyamids zu vermeiden.

Vorwiegend werden Diglycidylverbindungen mit aromatischen Strukturen eingesetzt.

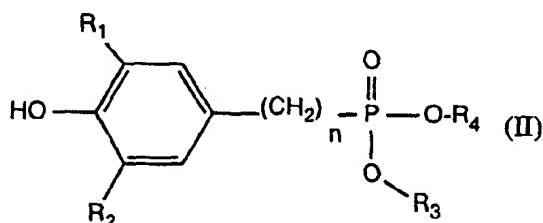
Bevorzugt sind ferner aromatische Epoxidharze mit 2, 3 oder 4 Glycidylgruppen.

Gegebenenfalls kann auch ein Gemisch von Epoxidharzen unterschiedlicher Struktur eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind als mehrfunktionelle Epoxidharze Diolglycidylether auf der Basis von Bispheno-

len, wie beispielsweise von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan oder Mischungen von Bis-(ortho/para-hydroxyphenyl)-methan (Bisphenol F), 4,4'-Dihydroxybiphenyl oder 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren.

Ganz besonders bevorzugt sind feste Epoxidharze vom Bisphenol-A-diglycidylether-Typ, z.B.: Araldit® GT 6071, GT 7071, GT 7072, GT 6097 und GT 6099.

Sterisch gehinderte Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester sind beispielsweise aus US 4,778,840 bekannt. Sie können durch die folgende Formel beschrieben werden:



worin

R₁ iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl;

R₂ H, C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl;

R₃ C₁-C₂₀-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl;

R₄ H, M²⁺/2, C₁-C₂₀-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl;

M²⁺/2 ein zweiwertiges Metallkation pro zwei Phenolmoleküle und

n 1-6

bedeuten.

Bedeutet Substituenten Alkyl mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, so kommen hierfür die Reste wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Hexadecyl und Octadecyl sowie entsprechende verzweigte Isomere in Frage, bevorzugt sind C₂-C₄-Alkyl und C₁₈-Alkyl.

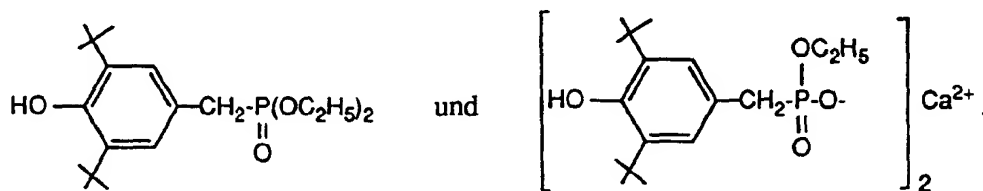
Als Substituenten für die Phenyl- oder Naphthyl-Reste kommen beispielsweise C₁-C₄-Alkyl-gruppen in Frage.

Als zweiwertige Metallkationen kommen Zn, Ba, Ca und Mg in Frage. Besonders bevorzugt ist Ca.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (II) sind diejenigen, welche mindestens eine tert.-Butylgruppe als Rest R₁ oder R₂ aufweisen. Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen bei denen R₁ und R₂ die Bedeutung tert.-Butyl haben.

Bevorzugt bedeutet n 1 oder 2 und ganz besonders bevorzugt 1.

Ganz besonders bevorzugte sterisch gehinderte Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester sind



Die Durchführung des Verfahrens kann in jeglichen beheizbaren und mit einer Rührvorrichtung ausgestatteten Gefäßen erfolgen. Es kann aber das Verfahren auch in einem Knetwerk, beispielsweise einer "Brabender"-Mischkammer oder in einem Extruder durchgeführt werden. Dabei ist es unerheblich, ob unter Inertgasatmosphäre (N₂) oder in Anwesenheit von Luftsauerstoff gearbeitet wird.

Das zu erhitzende Polyamidmaterial und die Mischung von Epoxid und Phenol werden üblicherweise am Anfang der Erhitzung in den Apparat eingefüllt, eine nachträgliche Dosierung der Epoxid-Phenol-Mischung zu dem Polyamid ist jedoch auch möglich. Die Erhitzung oberhalb des Schmelz- bzw. Glaspunktes wird im allgemeinen bis zu einer homogenen Verteilung der Epoxid-Phenol-Mischung unter Rühren durchgeführt. Die Temperatur richtet sich dabei nach dem verwendeten Polyamid. Bei kristallinen Polyamiden arbeitet man vorzugsweise im Bereich zwischen Schmelztemperatur und einer Temperatur etwa 50°C oberhalb der Schmelztemperatur. Bei amorphen Polyamiden erfolgt das Verfahren etwa im Bereich zwischen 50°C und 150°C ober-

halb der jeweiligen Glasübergangstemperatur.

Das Epoxid und das Phenol können für die Zugabe unabhängig voneinander als Pulver, Flüssigkeit, Granulat oder in kompakter Form oder auch gegebenenfalls auf einem Trägermaterial, wie Kieselgel oder zusammen mit einem Polymerpulver oder Wachs, wie einem Polyethylenwachs vorliegen.

5 Zu je 100 Teilen Polyamid gibt man vorzugsweise 0,1 bis 10 Teile eines Epoxidharzes und 0,01 bis 5 Teile eines sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureesters bzw. -halbesters. Besonders bevorzugt gibt man zu 100 Teilen Polyamid 0,2 bis 2,5 Teile eines Epoxidharzes und 0,05 bis 1 Teil eines sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureesters bzw. -halbesters. Die Menge an Epoxidharz und sterisch gehindertem Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester richtet sich dabei nach dem
10 Ausgangsmolekulargewicht des Polymeren und nach dem gewünschten Endmolekulargewicht. So wird man bei einem stark geschädigten Polyamid, d.h. mit einem niedrigen Molekulargewicht, bevorzugt Epoxid und Phenol im oberen Gewichtsbereich einsetzen. Ist dagegen nur eine geringe Molekulargewichtserhöhung gewünscht, so wird man bevorzugt ein Epoxid und ein Phenol in niedriger Konzentration einsetzen. Weiterhin wird man sich nach der Funktionalität des verwendeten Epoxids und dem Endgruppengehalt richten, d.h. ein
15 niedermolekulares Epoxid wird man eher in einer niedrigeren Konzentration einsetzen als ein hochmolekulares.

Zusätzlich zu der Mischung eines mehrfunktionellen Epoxidharzes und eines sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureesters bzw. -halbesters können verschiedene Zusätze vorzugsweise Stabilisatoren dem Polyamid zugegeben werden. Diese Stabilisatoren sind dem Fachmann allgemein bekannt und werden je nach spezifischer Anforderung an das Endprodukt gewählt werden. Insbesondere können Lichtschutzmittel oder auch Antioxidantien zugesetzt werden (Gächter/Müller "Kunststoffadditive", Hanser Verlag).

Als besonders geeignet sind dabei zu erwähnen:

a) Antioxidantien wie

25 die Ester von β -(3,5-Di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionsäure und der β -(5-tert. Butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)-propionsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. mit Methanol, Octadecanol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglycol, Thiodiethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Pentaerythrit, Tris-(hydroxyethyl)-iso-cyanurat, N,N'-Bis-(hydroxyethyl)-oxalsäurediamid, sowie die Amide dieser Säuren, wie z.B. N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethyldiamin, N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-trimethyldiamin und N,N'-Bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazin.
30

Bevorzugt sind dabei Antioxidantien vom Typ Irganox 1098 und Irganox 245

vorzugsweise in Kombination mit aromatischen Phosphiten oder Phosphoniten. Beispiele für solche Phosphite oder Phosphonite sind Triphenylphosphit, Diphenylalkylphosphite, Phenylalkylphosphite, Tris-(nonylphenyl)-phosphit, Trilaurylphosphit, Trioctadecylphosphit, Distearyl-pentaerythritdiphosphit, Tris-(2,4-di-tert.butylphenyl)-phosphit, Distearylpentaerythrit-diphosphit, Bis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-pentaerythritdiphosphit, Tristearyl-sorbit-triphosphit, Tetrakis-(2,4-di-tert.butylphenyl)-4,4'-biphenylen-diphosphonit, 3,9-Bis-(2,4-di-tert.butyl-4-methylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan, 3,9-Tris-(2,4,6-tris-tert.butylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan und 2,2'-Ethyliden-bis-(4,6-di-tert.butylphenyl)-fluorophosphit. Besonders bevorzugt ist Irgafos 168.
40

b) Lichtschutzmittel wie

45 1,2-(2'-Hydroxyphenyl)-benzotriazole, wie z.B. 2-(2'-Hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, 2-(3'5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(5'-tert-Butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'5'-Di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-sec-Butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(2'-Hydroxy-4'-octoxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'5'-Di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'5'-Bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, Mischung aus 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)-carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlor-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2-(3'-tert-Butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)-benzotriazol, 2-(3'-Dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazol, und 2-(3'-tert-Butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)-benzotriazol, 2,2'-Methylen-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; Umesterungsprodukt von 2-[3'-tert-Butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]-benzotriazol mit Polyethylenglycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ mit R = 3'-tert-Butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.
55

2. 2-Hydroxybenzophenone, wie z.B. das 4-Hydroxy-, 4-Methoxy-, 4-Octoxy-, 4-Decyloxy-, 4-Dodecyloxy-, 4-Benzoyloxy-, 4,2',4'-Trihydroxy-, 2'-Hydroxy-4,4'-dimethoxy-Derivat.

3. Ester von gegebenenfalls substituierten Benzoessäuren, wie z.B. 4-tert-Butyl-phenylsalicylat, Phenylsalicylat, Octylphenyl-salicylat, Dibenzoylresorcin, Bis-(4-tert-butylbenzoyl)-resorcin, Benzoylresorcin, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2,4-di-tert-butylphenylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäurehexadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-octadecylester, 3,5-Di-tert-butyl-4-hydroxybenzoessäure-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenylester.

4. Acrylate, wie z.B. α -Cyan- β,β -diphenylacrylsäure-ethylester bzw. -isooctylester, α -Carbomethoxy-zimtsäuremethylester, α -Cyano- β -methyl-p-methoxy-zimtsäuremethylester bzw. -butylester, α -Carbomethoxy-p-methoxy-zimtsäure-methylester, N-(β -Carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methyl-indolin.

5. Nickelverbindungen, wie z.B. Nickelkomplexe des 2,2'-Thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenols], wie der 1:1- oder der 1:2-Komplex, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden, wie n-Butylamin, Triethanolamin oder N-Cyclohexyl-diethanolamin, Nickeldibutylthiocarbamat, Nickelsalze von 4-Hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonsäure-monoalkylestern, wie vom Methyl- oder Ethylester, Nickelkomplexe von Ketoximen, wie von 2-Hydroxy-4-methyl-phenyl-undecylketoxim, Nickelkomplexe des 1-Phenyl-4-lauroyl-5-hydroxy-pyrazols, gegebenenfalls mit zusätzlichen Liganden.

6. Sterisch gehinderte Amine, wie z.B. Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-sebacat, Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidyl)-succinat, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-sebacat, n-Butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl-malonsäure-bis(1,2, 2,6,6-pentamethylpiperidyl)-ester, Kondensationsprodukt aus 1-Hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin und Bernsteinsäure, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-tert-Octylamino-2,6-dichlor-1,3,5-s-triazin, Tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-nitrilotriacetat, Tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetraoat, 1,1'-(1,2-Ethandiyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethyl-piperazinon), 4-Benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 4-Stearoyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, Bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl)-malonat, 3-n-Octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-sebacat, Bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)succinat, Kondensationsprodukt aus N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethyldiamin und 4-Morpholino-2,6-dichlor-1,3,5-triazin, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)äthan, Kondensationsprodukt aus 2-Chlor-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazin und 1,2-Bis-(3-aminopropylamino)-äthan, 8-Acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decan-2,4-dion, 3-Dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidin-2,5-dion, 3-Dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dion.

7. Oxalsäurediamide, wie z.B. 4,4'-Di-octyloxy-oxanilid, 2,2'-Di-ethoxy-oxanilid, 2,2'-Di-octyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2,2'-Di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilid, 2-Ethoxy-2'-ethyl-oxanilid, N,N'-Bis-(3-dimethylaminopropyl)-oxalamid, 2-Ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilid und dessen Gemisch mit 2-Ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilid, Gemische von o- und p-Methoxy- sowie von o- und p-Ethoxy-di-substituierten Oxaniliden.

8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazine, wie z.B. 2,4,6-Tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2,4-Dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2,4-Bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-octyl-oxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-(2-Hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxy-propyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin.

Bevorzugt sind dabei Lichtschutzmittel aus den Klassen 1, 6 und 7 wie beispielsweise Lichtschutzmittel vom Typ Chimassorb 944, Chimassorb 119, Tinuvin 234, Tinuvin 312 oder Tinuvin 770.

Den Polyamiden können bei Bedarf übliche Kunststoffzusätze zugegeben werden, z.B. Füllstoffe und Verstärkungsmittel, insbesondere Glasfasern, Gleitmittel, Flammenschutzmittel und Antistatica.

Handelt es sich bei dem Polyamid um in Recyclat, so kann es auch gemischt mit Neumaterial oder zusammen mit Neumaterial, beispielsweise in einem Coextrusionsverfahren eingesetzt werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer Mischung enthaltend ein multifunktionelles Epoxidharz und einen sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester zur Molekulargewichtserhöhung von Polyamid und das Polyamid enthaltend die angeführten Zusätze. Die Bevorzugungen der Verwendung und des Polyamides entsprechen denen für das Verfahren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Mischungen enthaltend ein Polyamid, ein multifunktionelles Epoxidharz und einen sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester. Die Bevorzugungen der Mischungen entsprechen denen für das Verfahren.

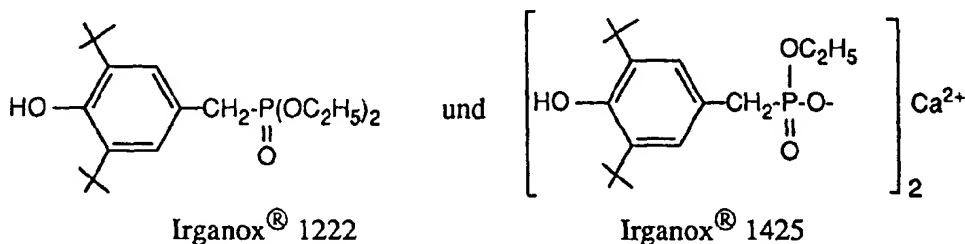
Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie darauf zu beschränken. Teile und Prozente beziehen sich, wie auch in der übrigen Beschreibung, auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Es werden die folgenden Verbindungen verwendet:

- 1) Polyamid 6.6 (vorgeschädigt): Ultramid® A3K der BASF AG wird künstlich geschädigt, indem das Granulat für 168 h bei 95°C in Wasser gelagert wird.
- 2) Polyamid 6.6: Ultramid® A3K der BASF AG.
- 3) Polyamid 6: Durethan® B 30 S der Bayer AG.
- 4) Polyamid-6 lackierter Produktionsabfall.

Die Polyamide werden vor der Versuchsdurchführung im Vakuumtrockenschrank bei etwa 100°C vorge-
trocknet.

Die sterisch gehinderten Phenole sind:



Die Epoxidharze sind:

Epoxidharz Araldit® GT 6071

(Bisphenol-A-diglycidylether-Harz mit einer Epoxidzahl von 2,15-2,22 Eq/kg und einem Erweichungsbereich von 70-75°C)

Epoxidharz Araldit® GT 6099

(Bisphenol-A-diglycidylether-Harz mit einer Epoxidzahl von 0,34-0,42 Eq/kg und einem Erweichungsbereich von 143-158°C)

Epoxidharz BSG®

Bisphenol-S-diglycidylether (4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon-diglycidylether)

Epoxidharz Araldit® GY 281 (Bisphenol-F-diglycidylether)

Epoxidharz BBG® 4,4'-Dihydroxybiphenyldiglycidylether

Epoxidharz BFG® 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren-diglycidylether

Beispiel 1-11:

In einem Glasrohr mit Rührer wird das jeweilige Polyamid-Granulat zusammen mit den Zusätzen unter einem Stickstoffstrom in einem auf 280°C erhitzten Ölbad erwärmt. Nach 10 Minuten ist die Polymermischung soweit aufgeschmolzen, dass sie gerührt werden kann. Das Gemisch wird 20 Minuten gerührt und im Anschluss dem Glasgefäß entnommen. Man bestimmt die Viskositätszahl nach DIN 53727 durch Lösen von 0,25 g des vorgetrockneten Granulats in 50 ml 96 %iger Schwefelsäure und Messung bei 25°C bzw. die reduzierte Viskosität durch Messung einer Lösung von 0,25 g des Polymeren in 100 g o-Dichlorbenzol/Phenol (1:1) bei 30°C.

Tabelle 1: Molekulargewichtserhöhung von Polyamid 6.6 (vorgeschädigt)

	Teile pro 100 Teile PA 6.6 gehindertes Phenol	Teile pro 100 Teile PA 6.6 Epoxidharz	red. Visk. in o-Di- chlor- benzol/ phenol (dl/g)	Viskosi- tätzahl in 96% iger H ₂ SO ₄ [ml/g]
Beispiel 1	- Vergleichsbeispiel	-	1,60	168
2	0,5 Irganox 1425	0,5 GT 6071	n.b.	178
3	1 Irganox 1425	1 GT 6071	n.b.	197
4	1 Irganox 1425	2 GT 6071	1,96	n.b.
5	2 Irganox 1425	1 GT 6071	n.b.	192
6	1 Irganox 1222	1 GT 6071	n.b.	196

Tabelle 2: Molekulargewichtserhöhung von Polyamid 6.6

	Teile pro 100 Teile PA 6.6 gehindertes Phenol	Teile pro 100 Teile PA 6.6 Epoxidharz	red. Visk. (dl/g)	Viskosi- tätzahl [ml/g]
Beispiel 7	- Vergleichsbeispiel	-	1,80	181
8	0,5 Irganox 1425	0,5 GT 6071	n.b.	229
9	1 Irganox 1425	1 GT 6071	2,60	n.b.
10	1 Irganox 1222	1 GT 6071	n.b.	255.
11	1 Irganox 1425	1 GT 6099	n.b.	232

n.b. = nicht bestimmt

Die Tabellen 1 und 2 zeigen einen deutlichen Anstieg der reduzierten Viskosität, welcher eine Molekulargewichtserhöhung zum Ausdruck bringt.

Beispiele 12-23:

In einem Plasticorder der Fa. Brabender mit Mischkammer W 50 wird unter Stickstoff bei einer Temperatur von 232°C ein Polyamid 6 (Durethan® B30 S) über einen Zeitraum von 30 Minuten geknetet und das Drehmoment in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt. Im Anschluss wird die reduzierte Viskosität und der Melt-Flow-Index gemessen. Es werden die in der Tabelle 3 angegebenen Werte bestimmt.

Tabelle 3: Molekulargewichtserhöhung von Polyamid 6

5		Teile pro 100 Teile PA 6 gehindertes Phenol	Teile pro 100 Teile PA 6 Epoxidharz	Drehmoment (N·m) nach min 10 30		MVI 225/2,16 g/10 min	Visko- sitäts- zahl ml/g
10	Bsp. 12	Vergleichsbeispiel	- -	3,7	4,0	23,7	129
	13	1 Irganox 1425	1 GT 6071	6,6	9,4	6,0	137
	14	0,5 Irganox 1425	1 GT 6071	6,9	9,5	7,0	145
15	15	0,25 Irganox 1425	1 GT 6071	7,0	9,3	7,7	143
	16	0,25 Irganox 1425	2 GT 6071	12,8	13,6	4,2	138
20	17	1 Irganox 1222	1 GT 6071	7,6	13,5	5,3	150
	18	0,25 Irganox 1425 0,25 Irganox 1222	1 GT 6071	7,1	11,0	5,4	152
25	19	0,5 Irganox 1425	1 BSG	16,9	25,1	1,6	181

Der Anstieg des Drehmomentes und der reduzierten Viskosität, sowie die Abnahme des Melt-Flow-Index zeigen eine deutliche Molekulargewichtserhöhung bei den erfindungsgemäss behandelten Proben.

Tabelle 4: Molekulargewichtserhöhung von Polyamid 6

35	Beispiel	Teile pro		Teile pro		Drehmoment (N·m)		MVI	Visko- sitäts- zahl ml/g
		100 Teile PA 6 gehindertes Phenol		100 Teile PA 6 Epoxidharz		nach min 10 30		225/2,16 g/10 min	
40	20	1	Irganox 1425	1	BFG	10,6	13,9	n.b.	156
	21	1	Irganox 1425	1	BBG	17,8	20,0	n.b.	185
	22	1	Irganox 1425	1	GY 281	18,9	20,5	n.b.	192
45	23	1	Irganox 1222	1	GY 281	22,0	20,4	n.b.	188

Beispiele 24-26:

Auf einem Doppelschneckenextruder Haake Rheocord 90 wird bei 240°C mit 50 Upm Durethan B 30 S mit den angegebenen Zusätzen verarbeitet. Es werden die in der Tabelle 5 angegebenen Werte bestimmt.

Tabelle 5: Molekulargewichtserhöhung von Polyamid 6

Beispiel	Teile pro 100 Teile PA 6 gehindertes Phenol	Teile pro 100 Teile PA 6 Epoxidharz	Viskositäts- zahl ml/g
24	ohne Zusatz	(Vergleichsbeispiel)	131
25	0,25	1 GT 6071	134
26	0,25	1 GT 6071	135

Beispiele 27-28:

Auf einem Doppelschneckenextruder Werner und Pfleiderer ZSK 25 wird bei 280°C und 100 Upm Polyamid 6.6 Ultramid A3K mit den angegebenen Zusätzen verarbeitet. Man erhält die in der Tabelle angegebenen Werte.

Tabelle 6: Molekulargewichtserhöhung von Polyamid 6.6

Beispiel	Teile pro 100 Teile PA 6 gehindertes Phenol	Teile pro 100 Teile PA 6 Epoxidharz	red. Viskosität (dl/g)	MVI 275/2,16 [g/10 min]
27	ohne Zusatz	(Vergleichsbeispiel)	1,40	80
28	0,1 Irganox 1425	2 GT 6071	1,60	21

Beispiele 29-36:

Auf einem Doppelschneckenextruder Werner und Pfleiderer ZSK 25 wird bei 240°C und 100 Upm Polyamid 6 Durethan B 30 S mit den angegebenen Zusätzen verarbeitet. Es werden die in der Tabelle angegebenen Werte bestimmt.

Tabelle 7: Molekulargewichtserhöhung von Polyamid 6

	Teile pro	Teile pro	MVI	red.
Beispiel	100 Teile PA 6 gehindertes Phenol	100 Teile PA 6 Epoxidharz	225/2,16 g/10 min	Viskosität (dl/g)
29	ohne Zusatz	(Vergleichsbeispiel)	15,0	1,32
30	0,25 Irganox 1425	0,25 GT 6071	13,8	1,40
31	0,25 Irganox 1425	0,50 GT 6071	12,0	1,44
32	0,50 Irganox 1425	0,50 GT 6071	10,6	1,48
33	1,00 Irganox 1425	1,00 GT 6071	11,0	1,56
34	0,05 Irganox 1425	2,00 GT 6071	6,1	n.b.
35	0,10 Irganox 1425	2,00 GT 6071	3,5	1,64
36	0,25 Irganox 1425	2,00 GT 6071	4,8	1,64

Beispiele 37-40:

In einem Plasticorder der Fa. Brabender mit Mischkammer W 50 wird unter Stickstoff bei einer Temperatur von 228°C ein Polyamid 6 Produktionsabfall (aus der Herstellung von lackierten Radzierblenden, ca. 25% Glasfaseranteil) geknetet. Es werden die folgenden Werte bestimmt:

Tabelle 8: Molekulargewichtserhöhung von Polyamid 6 Produktionsabfall

	Teile pro	Teile pro	Drehmoment (N·m)			red.
Beispiel	100 Teile PA 6 gehindertes Phenol	100 Teile PA 6 Epoxidharz	nach min			Viskosität [dl/g]
			10	20	30	
37	ohne Zusatz	(Vergleichsbeispiel)	7,9	7,3	6,6	1,00
38	1 Irganox 1425	1 GY 281	30,8	26,9	23,6	1,56
39	1 Irganox 1425	1 GT 6071	17,0	18,0	16,7	1,28
40	1 Irganox 1425	1 GT 6071	19,4	18,2	15,9	1,28

Beispiele 41 und 42:

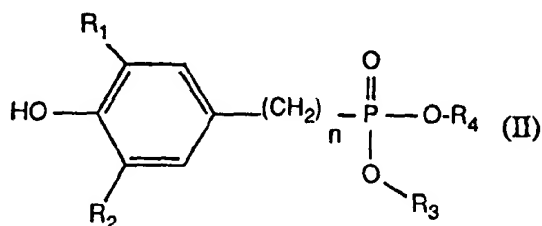
Auf einem Doppelschneckenextruder Werner und Pfleiderer ZSK 25 wird bei 240°C und 100 Upm Polyamid 6 Produktionsabfall (aus der Herstellung von lackierten Radzierblenden, ca. 25% Glasfaseranteil) mit den angegebenen Zusätzen verarbeitet. Es werden die in der Tabelle angegebenen Werte bestimmt.

Tabelle 9: Molekulargewichtserhöhung von Polyamid (Produktionsabfall)

	Teile pro	Teile pro	MVI	red.
Beispiel	100 Teile PA 6	100 Teile PA 6	225/2,16	Viskosität
	gehindertes Phenol	Epoxidharz	g/10 min	(dl/g)
41	ohne Zusatz	(Vergleichsbeispiel)	7,9	1,08
42	0,25 Irganox 1425	0,25 GT 6071	1,5	1,36

Patentansprüche

- Verfahren zur Molekulargewichtserhöhung von Polyamiden, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polyamid unter Zusatz eines multifunktionellen Epoxidharzes und eines sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureesters bzw. -halbesters oberhalb des Schmelzpunktes (Glaspunktes) des Polyamids erhitzt.
- Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Polyamid-Recyclat, beispielsweise von Produktionsabfällen, Wertstoffsammlungen oder Rücknahmeverpflichtungen, einsetzt.
- Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das multifunktionelle Epoxidharz ein aromatisches Epoxidharz mit 2, 3 oder 4 Glycidylgruppen ist.
- Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das multifunktionelle Epoxidharz ein Diglycidylether auf der Basis von Bisphenolen, ausgewählt aus 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan oder Mischungen von Bis-(ortho/para-hydroxyphenyl)-methan (Bisphenol F), 4,4'-Dihydroxybiphenyl oder 9,9-Bis(4-hydroxyphenyl)fluoren ist.
- Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der sterisch gehinderte Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester der Formel



entspricht, worin

R₁ iso-Propyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl;

R₂ H, C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl oder mit 1-3 C₁-C₄-Alkylgruppen substituiertes Cyclohexyl;

R₃ C₁-C₂₀-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl;

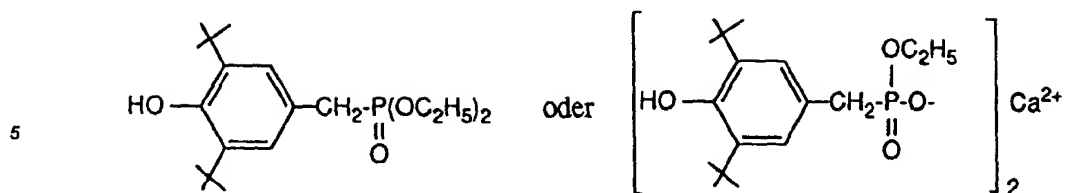
R₄ H, M²⁺/2, C₁-C₂₀-Alkyl oder substituiertes oder unsubstituiertes Phenyl oder Naphthyl;

M²⁺/2 ein zweiwertiges Metallkation pro zwei Phenolmoleküle und

n 1-6

bedeuten.

- Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der sterisch gehinderte Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester eine Verbindung der Formel



ist.

10

7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,1 bis 10 Teile des mehrfunktionellen Epoxidharzes und 0,01 bis 5 Teile des sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureesters bzw. -halbesters je 100 Teile Polyamid verwendet.
- 15 8. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man 0,2 bis 2,5 Teile des mehrfunktionellen Epoxidharzes und 0,05 bis 1 Teil des sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureesters bzw. -halbesters je 100 Teile Polyamid verwendet.
9. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Polyamid Polyamid-6 oder Polyamid-6.6 oder Mischungen davon einsetzt.
- 20 10. Verwendung einer Mischung enthaltend ein mehrfunktionelles Epoxidharz und einen sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester zur Molekulargewichtserhöhung von Polyamid.
- 25 11. Mischung enthaltend ein mehrfunktionelles Epoxidharz, einen sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester und ein Polyamid.
12. Mischung enthaltend ein mehrfunktionelles Epoxidharz, einen sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester und ein Polyamid-Recyclat oder ein thermisch und/oder hydrolytisch vorgeschädigtes Polyamid.
- 30 13. Polyamid enthaltend ein mehrfunktionelles Epoxidharz und einen sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester.
- 35 14. Polyamid-Recyclat enthaltend ein mehrfunktionelles Epoxidharz und einen sterisch gehinderten Hydroxyphenyl-alkyl-phosphonsäureester bzw. -halbester.

40

45

50

55

Molecular weight increasing of polyamides.

Patent Number: EP0604367
Publication date: 1994-06-29
Inventor(s): PFAENDNER RUDOLF DR (DE); HERBST HEINZ DR (DE); HOFFMANN KURT DR (DE)
Applicant(s):: CIBA GEIGY AG (CH)
Requested Patent: ☐ EP0604367
Application Number: EP19930810878 19931214
Priority Number(s): CH19920003939 19921222
IPC Classification: C08G69/48 ; C08K5/5333 ; C08L77/00 ; C08G81/02
EC Classification: C08G69/48 ; C08G81/02F8 ; C08K5/5333+L77/00 ; C08L77/00+B4Z1
Equivalents: CA2111905, DE59305338D, ES2099411T, ☐ JP6239879

Abstract

Heating to above melting point (glass transition temperature) and addition of a polyfunctional epoxy resin and a sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or monoester allows the molecular weight of polyamide (nylon) and polyamide recyclate to be increased.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

PTO 00-1555

European Patent Application No. 0604367 A1

MOLECULAR WEIGHT INCREASE OF POLYAMIDES

Dr. Rudolf Pfaendner, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. FEBRUARY 2000
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

Code: PTO P00-1555

EUROPEAN PATENT OFFICE
EUROPEAN PATENT APPLICATION NO. 0604367 A1

Int. Cl.⁵: C 08 G 69/48
C 08 K 5/5333
C 08 L 77/00
C 08 G 81/02,
//(C 08 L 77/00, 63:00)

Filing No.: 93810878.4

Filing Date: December 14, 1993

Priority
Date: December 22, 1992
No: 3939/92
Country: Switzerland

Publication Date: June 29, 1994, Patent Bulletin 94/26

Designated Contracting States: Germany, Spain, France, Great
Britain, Italy, Netherlands

MOLECULAR WEIGHT INCREASE OF POLYAMIDES

[Molekulargewichtserhöhung von Polyamiden]

Applicant: Ciba-Geigy AG, Basel, Switzerland

Inventors: Dr. Rudolf Pfaendner,
Rimbach/Odenwald, Germany;

Dr. Heinz Herbst,
Lautertal-Reichenbach, Germany;

Dr. Kurt Hoffmann,
Lautertal, Germany

The invention concerns a process for a molecular weight increase of polyamides, as well as the polyamides obtained according to the process. /1*

Polyamides are important thermoplastics among the technical plastics with high strength, rigidity, hardness and heat deflection temperature. These mechanical and physical properties depend decisively on the molecular weight of the polymer. High-value reuse of used polyamide and production weights, for example, from fiber production and injection molding is only possible with limitations without subsequent treatment because of the reduced molecular weight.

An improvement in material properties of used or thermally or hydrolytically damaged polyamides, in which the damage is typically accompanied by a molecular weight reduction, is known in principle. Polyamides as polycondensation products are accessible to final condensation in the solid state (S. Fakirov, *Kunststoffe* 74 (1984), 218 and R. E. Grutzner, A. Koine, *Kunststoffe* 82 (1992), 284). However, this method is lengthy and also reacts sensitively to contaminants, which can be present in the scrap material.

The task of the present invention was therefore to develop a process that permits a significant molecular weight increase of polyamides in a relatively short period.

By melting and addition of a mixture of at least one polyfunctional epoxy resin and a sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester to the polyamide, a significant molecular weight increase of the polyamide can surprisingly be achieved. This molecular weight increase causes an improvement in properties of the polyamide, especially in injection molding and recycled products.

The object of the invention is therefore a process for a molecular weight increase of polyamides characterized by the fact that a polyamide is heated above the melting point (glass transition point) of the polyamide with addition of a polyfunctional epoxy resin and a sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester.

Polyamides are understood to mean aliphatic and aromatic polyamides or copolyamides derived from diamines and dicarboxylic acids and/or aminocarboxylic acids or the corresponding lactams. The monomers in question preferably have 6 to 12 carbon atoms. Appropriate polyamides include: PA 6, PA 11, PA 12, PA 66, PA 69, PA 610, PA 612, as well as amorphous polyamides of the type Trogamid PA 6-3-T and Grilamid TR 55. Polyamides of the mentioned type are generally known and commercially available.

The invention is of particular significance in recycled polyamide, as obtained in production waste, useful material collection or by so-called compulsory recycling, for example, in the automotive industry or in the electrical field. Recycled polyamides are damaged in a variety of ways thermally and/or hydrolytically. The already mentioned polyamides can be

* [Editor's note: pagination in the right margin represents pagination in the original foreign language text.]

involved here; however, because of the type of collection, mixtures of polyamide 6 and polyamide 6.6 can also be used. The recycled product can also contain in subordinate amounts admixtures of plastics of different structure, like styrene polymers (ABS, ASA) or polyesters, as well as ordinary contaminants, like paint residues, traces of metal, fuel residues or even traces of water.

Preferably PA 6 and PA 6.6 or their mixtures, as well as recycled products on this basis, are used as polyamides.

Polyfunctional epoxy resins can have an aliphatic, aromatic, cycloaliphatic, araliphatic or heterocyclic structure; they contain epoxide groups as side groups or these groups form a part of an alicyclic or heterocyclic ring system. The epoxide groups are preferably bonded as glycidyl groups via ether or ester bonds to the remainder of the molecule or N-glycidyl derivatives of heterocyclic amines, amides or imides are involved. Epoxy resins of this type are generally known and are commercially available.

The epoxy resins contain at least two groups of formula I



in which these groups are directly bonded to oxygen, nitrogen and sulfur atoms in which R_1 and R_3 are both hydrogen, R_2 are hydrogen or methyl and $n = 0$, or in which R_1 and R_3 together denote $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$ or $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$, in which case R_2 is hydrogen and $n = 0$ or 1. /2

Examples of epoxy resins include:

I) Polyglycidyl and poly-(β -methylglycidyl) esters obtained by converting a mixture with at least two carboxyl groups in the molecule and epichlorohydrin or glycerol dichlorohydrin or β -methylepichlorohydrin. The conversion expediently occurs in the presence of bases.

Aliphatic carboxylic acids can be used as compounds of at least two carboxyl groups in the molecule. Examples of these polycarboxylic acids are glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, sebacic acid or dimerized or trimerized linoleic acid.

Cycloaliphatic polycarboxylic acids can also be used, however, like tetrahydrophthalic acid, 4-methyltetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid or 4-methylhexahydrophthalic acid.

Aromatic polycarboxylic acids can also be used, like phthalic acid, isophthalic, trimellitic acid or pyromellitic acid.

Carboxyl-terminated adducts, for example of trimellitic acid and polyols, can also be used, like glycerol or 2,2-bis-(4-hydroxycyclohexyl)propane.

II) Polyglycidyl or poly-(β -methylglycidyl) ethers obtained by converting a compound with at least two free alcoholic hydroxy groups and/or phenolic hydroxy groups and an appropriately substituted epichlorohydrin under alkaline conditions or in the presence of an acid catalyst and subsequent alkali treatment.

Ethers of this type are derived, for example, from acyclic alcohols, like ethylene glycol, diethylene glycol and higher polyoxyethylene glycols, propane-1,2-diol or polyoxypropylene glycols, propane-1,3-diol, butane-1,4-diol, polyoxytetramethylene glycols, pentane-1,5-diol, hexane-1,6-diol, hexane-2,4,6-triol, glycerol, 1,1,1-trimethylolpropane, bistrimethylolpropane, pentaerythritol, sorbitol, as well as polyepichlorohydrins.

However, they are also derived from cycloaliphatic alcohols, like 1,3- or 1,4-dihydroxycyclohexane, bis-(4-hydroxycyclohexyl)methane, 2,2-bis-(4-hydroxycyclohexyl)propane or 1,1-bis-(hydroxymethyl)cyclohex-3-ene or they possess aromatic rings, like N,N-bis-(2-hydroxyethyl)aniline or p,p'-bis-(2-hydroxyethylamino)diphenylmethane.

The epoxy resin can also be derived from mononuclear phenols, like resorcinol or hydroquinone; or they are based on polynuclear phenols, like bis-(4-hydroxyphenyl)methane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A), 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, 4,4'-dihydroxydiphenylsulfone, 4,4'-dihydroxybiphenyl, 2,2'-dihydroxybiphenyl, a mixture of bis(hydroxyphenyl)methanes (bisphenol F) or 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene or on condensation products of phenols with formaldehyde obtained under acid conditions, like phenol novolaks.

III) Poly-(N-glycidyl) compounds are obtained, for example, by dehydrochlorination of reaction products of epichlorohydrin with amines that contain at least two amino hydrogen atoms. These amines include, for example, aniline, toluidine, n-butylamine, bis-(4-aminophenyl)methane, m-xylylenediamine or bis-(4-methylaminophenyl)methane, but also N,N,O-triglycidyl-m-aminophenol or N,N,O-triglycidyl-p-aminophenol.

However, the poly-(N-glycidyl) compounds also include N,N'-diglycidyl derivatives of cycloalkyleneureas, like ethyleneurea or 1,3-propyleneurea, and N,N'-diglycidyl derivatives of hydantoins, like 5,5-dimethylhydantoin.

IV) Examples of poly-(S-glycidyl) compounds include di-S-glycidyl derivatives that are derived from dithiols, like ethane-1,2-diol or bis-(4-mercaptomethylphenyl) ether.

V) Examples of epoxy resins with a group of formula I in which R_1 and R_3 together denote $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ and n is 0 are bis-(2,3-epoxycyclopentyl) ether, 2,3-epoxycyclopentylglycidyl ether or 1,2-bis-(2,3-epoxycyclopentyloxy)ethane. An epoxy resin with a group of formula I in

which R_1 and R_3 together are $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ and n denotes 1 is 3,4-epoxy-6-methylcyclohexane-carboxylic acid-(3',4'-epoxy-6'-methylcyclohexyl)methyl ester.

Preferably epoxy resins with two functional groups are used. However, in principle, epoxy resins with three or more functional groups can also be used. However, in this case, one will operate with comparatively low additive concentrations in order to avoid crosslinking of the polyamide.

Diglycidyl compounds with aromatic structures are primarily used.

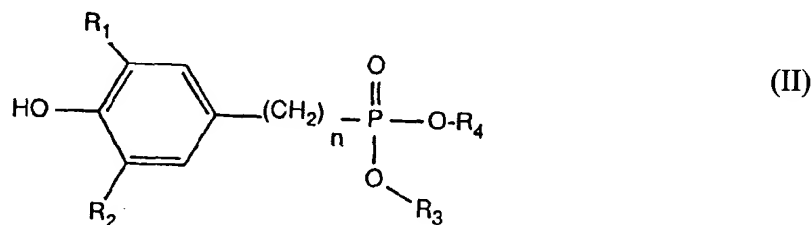
Aromatic epoxy resins with 2, 3 or 4 glycidyl groups are also preferred.

A mixture of epoxy resins of different structure can optionally also be used.

Diglycidyl ethers based on bisphenols are particularly preferred as polyfunctional epoxy /3 resins, for example, 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A), bis-(4-hydroxyphenyl)-methane or mixtures of bis-(ortho/para-hydroxyphenyl)methane (bisphenol F), 4,4'-dihydroxy-biphenyl or 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene.

Solid epoxy resins of the bisphenol A diglycidyl ether type are quite particularly preferred, for example, Araldit® GT 6071, GT 7071, GT 7072, GT 6097 and GT 6099.

Sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid esters and semiesters are known from US 4,778,840. They can be described by the following formula:



in which

R_1 denotes isopropyl, tert-butyl, cyclohexyl or cyclohexyl substituted with 1-3 $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl groups;

R_2 denotes H, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, cyclohexyl or cyclohexyl substituted with 1-3 $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl groups

R_3 denotes $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkyl or substituted or unsubstituted phenyl or naphthyl;

R_4 denotes H, $\text{M}^{2+}/2$, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ alkyl or substituted or unsubstituted phenyl or naphthyl;

$\text{M}^{2+}/2$ denotes a divalent metal cation per two phenol molecules and

n equals 1-6.

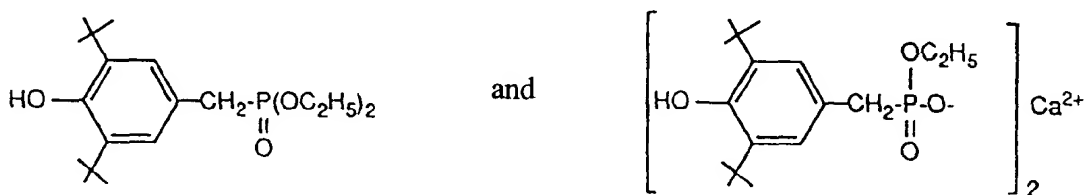
If the substituents are alkyl with up to 20 carbon atoms, groups like methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, octyl, decyl, dodecyl, tetradecyl, hexadecyl and octadecyl, as well as corresponding branched isomers can be considered for this, in which C₂-C₄ alkyl and C₁₈ alkyl are preferred.

C₁-C₄ alkyl groups are considered as substituents for the phenyl or naphthyl groups.

Zn, Ba, Ca and Mg are considered a divalent metal cation. Ca is particularly preferred.

Preferred compounds of formula II are those having at least one tert-butyl group as R₁ or R₂. Compounds in which R₁ and R₂ have the meaning tert-butyl are quite particularly preferred. n preferably denotes 1 or 2 and with particularly preference denotes 1.

Particularly preferred sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid esters or semiesters are



The process can be run in any heatable vessel equipped with an agitator. However, the process can also be run in a kneading machine, for example, a Brabender mixing chamber or in an extruder. It is then irrelevant whether the operation is conducted under an inert gas atmosphere (N₂) or in the presence of atmospheric oxygen.

The polyamide material being heated and the mixture of epoxide and phenol are ordinarily filled into the apparatus at the beginning of heating, but subsequent metering of the epoxide-phenol mixture into the polyamide is also possible. Heating above the melting or glass transition point is generally carried out up to homogeneous distribution of the epoxide-phenol mixture during agitation. The temperature is guided according to the employed polyamide. In crystalline polyamides one preferably operates in the range between the melting point and a temperature about 50°C above the melting point. The process occurs in amorphous polyamide roughly in the range between 50 and 150°C above the corresponding glass transition point.

/4

The epoxide and phenols can be present for addition independently of each other as powders, liquids, granulates or in compacted form or also optionally on a support material, like silica gel or together with a polymer powder or wax, like a polyethylene wax.

0.1 to 10 parts of an epoxy resin and 0.01 to 5 parts of a sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester are preferably added per 100 parts polyamide. 0.2 to 2.5 parts of an epoxy resin and 0.05 to 1 part of a sterically hindered hydroxy-

phenylalkylphosphonic acid ester or semiester are added with particular preference to 100 parts polyamide. The amount of epoxy resin and sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester is guided according to the initial molecular weight of the polymer and according to the desired final molecular weight. Thus, with a very weak polyamide, i.e., with a low molecular weight, epoxide and phenol are preferably used in the upper weight range. On the other hand, if only a limited molecular weight increase is desired, an epoxide and a phenol in lower concentrations are preferably used. Moreover, one is guided according to the functionality of the employed epoxide and the terminal group content, i.e., a low molecular epoxide is used in a lower concentration than a high molecular one.

In addition to the mixture of polyfunctional epoxy resin and sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester, different additives can be added to the polyamide, preferably stabilizer. These stabilizers are generally known to one skilled in the art and are chosen according to specific requirements on the end products. Light protection agents or antioxidants can be added in particular (Gachter/Muller, "Plastic additives", Hanser Verlag).

The following can be mentioned as particularly suitable:

a) Antioxidants, like

Esters of β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionic acid and β -(5-tert-butyl-4-hydroxy-3-methylphenyl)propionic acid with mono or polyhydric alcohols, for example, with methanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, neopentyl glycol, thiodiethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, pentaerythritol, tris-(hydroxyethyl)isocyanurate, N,N'-bis(hydroxyethyl)oxalic acid diamide, as well as the amides of these acids, like N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)hexamethylenediamine, N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)trimethylenediamine and N,N'-bis-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenylpropionyl)-hydrazine.

Antioxidants of the Irganox 1098 and Irganox 245 are preferred preferably in combination with aromatic phosphites or phosphonites. Examples of such phosphites or phosphonites are triphenyl phosphite, diphenylalkyl phosphites, phenyldialkyl phosphites, tris-(nonylphenyl) phosphite, trilauryl phosphite, trioctadecyl phosphite, distearyl pentaerythritol diphosphite, tris-(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite, distearyl pentaerythritol diphosphite, bis-(2,4-di-tert-butylphenyl) pentaerythritol diphosphite, tristearyl sorbitol triphosphite, tetrakis-(2,4-di-tert-butylphenyl)-4,4'-biphenylene diphosphonite, 3,9-bis-(2,4-di-tert-butyl-4-methylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecane, 3,9-tris-(2,4,6-tris-tert-butylphenoxy)-2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecane and 2,2'-ethylidene-bis-(4,6-di-tert-butylphenyl)fluorophosphite. Irgafos 168 is particularly preferred.

b) Light protection agents like

1. 2-(2'-Hydroxyphenyl)benzotriazoles, like 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-5'-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-sec-butyl-5'-tert-butyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(2'-hydroxy-4'-octoxyphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-di-tert-amyl-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimethylbenzyl)-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole; mixtures of 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-methoxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-octyloxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazole, 2-(3'-tert-butyl-5'-[2-(2-ethylhexyloxy)carbonylethyl]-2'-hydroxyphenyl)benzotriazole, 2-(3'-dodecyl-2'-hydroxy-5'-methylphenyl)benzotriazole and 2-(3'-tert-butyl-2'-hydroxy-5'-(2-isooctyloxycarbonylethyl)phenyl)benzotriazole, 2,2'-methylene-bis[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-benzotriazol-2-yl-phenol]; transesterification product of 2-[3'-tert-butyl-5'-(2-methoxycarbonylethyl)-2'-hydroxyphenyl]benzotriazole with polyethylene glycol 300; $[R-CH_2CH_2-COO(CH_2)_3]_2$ with $R = 3'$ -tert-butyl-4'-hydroxy-5'-2H-benzotriazol-2-yl-phenyl.

2. 2-Hydroxybenzophenones, like 4-hydroxy-, 4-methoxy-, 4-octoxy-, 4-decyloxy-, 4-dodecyloxy-, 4-benzyloxy-, 4,2',4'-trihydroxy-, 2'-hydroxy-4,4'-dimethoxy derivatives. /5

3. Esters of optionally substituted benzoic acids, like 4-tert-butylphenyl salicylate, phenyl salicylate, octylphenyl salicylate, dibenzoylresorcinol, bis-(4-tert-butylbenzoyl)resorcinol, benzoylresorcinol, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid-2,4-di-tert-butylphenyl ester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid hexadecyl ester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid octadecyl ester, 3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzoic acid-2-methyl-4,6-di-tert-butylphenyl ester.

4. Acrylates, like α -cyano- β,β -diphenylacrylic acid ethyl ester or isooctyl ester, α -carbomethoxycinnamic acid methyl ester, α -cyano- β -methyl-p-methoxycinnamic acid methyl ester or butyl ester, α -carbomethoxy-p-methoxycinnamic acid methyl ester, N-(β -carbomethoxy- β -cyanovinyl)-2-methylindoline.

5. Nickel complexes, like nickel complexes of 2,2'-thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol], like the 1:1 or 1:2 complex, optionally with additional ligands, like n-butylamine, triethanolamine or N-cyclohexyldiethanolamine, nickel dibutyldithiocarbamate, nickel salts of 4-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzylphosphonic acid monoalkyl esters, like the methyl or ethyl ester, nickel complexes of ketoximes, like 2-hydroxy-4-methylphenylundecylketoxime, nickel complexes of 1-phenyl-4-lauroyl-5-hydroxypyrazole, optionally with additional ligands.

6. Sterically hindered amines, like bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl) sebacate, bis-(2,2,6,6-tetramethylpiperidyl) succinate, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl) sebacate, n-butyl-3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzylmalonic acid-bis(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl) ester, condensation product of 1-hydroxyethyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine and succinic acid, condensation product of N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)hexamethylenediamine and 4-tert-octylamino-2,6-dichloro-1,3,5-s-triazine, tris-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)nitrilotriacetate, tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butanetetraoate, 1,1'-(1,2-ethanediyl)-bis-(3,3,5,5-tetramethylpiperazinone), 4-benzoyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, 4-stearyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, bis-(1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-2-n-butyl-2-(2-hydroxy-3,5-di-tert-butylbenzyl) malonate, 3-n-octyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-dione, bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl) sebacate, bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl) succinate; condensation product of N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexamethylenediamine and 4-morpholino-2,6-dichloro-1,3,5-triazine, condensation product of 2-chloro-4,6-di(4-n-butylamino-2,2,6,6-tetramethylpiperidyl)-1,3,5-triazine and 1,2-bis(3-amino-propylamino)ethane, condensation product of 2-chloro-4,6-di-(4-n-butylamino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidyl)-1,3,5-triazine and 1,2-bis-(3-aminopropylamino)ethane, 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro[4.5]decane-2,4-dione, 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dione, 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)pyrrolidine-2,5-dione.

7. Oxalic acid diamides, like 4,4'-dioctyloxyoxanilide, 2,2'-diethoxyoxanilide, 2,2'-dioctyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilide, 2,2'-di-dodecyloxy-5,5'-di-tert-butyl-oxanilide, 2-ethoxy-2'-ethyloxanilide, N,N'-bis-(3-dimethylaminopropyl)oxalamide, 2'ethoxy-5-tert-butyl-2'-ethyloxanilide and its mixture with 2-ethoxy-2'-ethyl-5,4'-di-tert-butyl-oxanilide, mixtures of o- and p-methoxy and o- and p-ethoxy-disubstituted oxanilides.

8. 2-(2-Hydroxyphenyl)-1,3,5-triazines, like 2,4,6-tris(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2,4-dihydroxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(2-hydroxy-4-propyloxyphenyl)-6-(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-octyloxyphenyl)-4,6-bis(4-methylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-hydroxy-4-dodecyloxyphenyl)-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-butyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2-[2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-octyloxypropyloxy)phenyl]-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine.

Light protection agents from classes 1, 6 and 7 are then preferred, like light protection agents of the type Chimassorb 944, Chimassorb 119, Tinuvin 234, Tinuvin 312 or Tinuvin 770.

Ordinary plastic additives can be added as required to the polyamide, like fillers and reinforcement agents, especially glass fibers, lubricants, flame retardants and antistatic agents.

If the polyamide is a recycled product, it can also be mixed with new material or used together with new material, for example, in a coextrusion process.

Another object of the invention is the use of a mixture containing a polyfunctional epoxy resin and a sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester or a molecular weight increase of polyamide and the polyamide containing the mentioned additives. The use preferences and the polyamide correspond to those for the process.

Another object of the invention are mixtures containing a polyamide, a polyfunctional epoxy resin and a sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester. The preferences of the mixtures corresponds to those for the process.

The following examples explain the invention without restricting it to them. Parts and percents refer to weight unless otherwise stated, as in the remainder of the description.

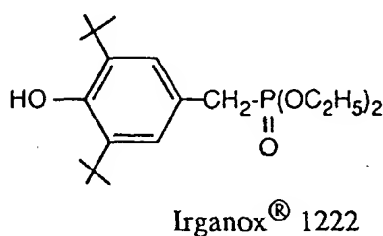
/6

The following compounds are used:

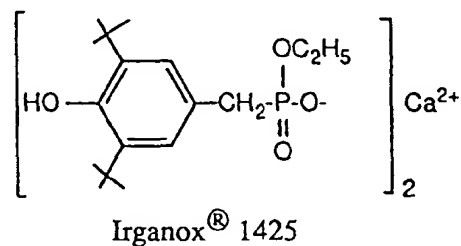
- 1) Polyamide 6.6 (predamaged): Ultramid® A3K from BASF AG is artificially damaged, the granulate being stored in water at 95°C for 168 h.
- 2) Polyamide 6.6: Ultramid® A3K from BASF AG.
- 3) Polyamide 6: Durethan® B 30S from Bayer AG.
- 4) Polyamide 6 painted production waste.

The polyamides are predried before conducting the experiment in a vacuum drying cabinet at about 100°C.

The sterically hindered phenols are:



and



The epoxy resins are:

Epoxy resin Araldit® GT 6071 (bisphenol A-diglycidyl ether resin with an epoxide number of 2.15-2.22 Eq/kg and a softening range of 70-75°C)

Epoxy resin Araldit® GT 6099 (bisphenol A-diglycidyl ether resin with an epoxide number of 0.34-0.42 Eq/kg and a softening range of 143-158°C)

Epoxy resin BSG® bisphenol S-diglycidyl ether
(4,4'-dihydroxydiphenylsulfone-diglycidyl ether)

Epoxy resin Araldit® GY 281 (bisphenol F-diglycidyl ether)

Epoxy resin BBG® 4,4'-dihydroxybiphenyl diglycidyl ether

Epoxy resin BFG® 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene-diglycidyl ether.

Examples 1-11:

The corresponding polyamide granulate is heated together with the additives under a stream of nitrogen in an oil bath heated to 280°C in a glass tube with agitator. After 10 minutes the polymer mixture is melted to the point that it can be agitated. The mixture is agitated for 20 minutes and then removed from the glass vessel. The viscosity number according to DIN 53727 is determined by dissolving 0.25 g as a predried granulate in 50 mL of 96% sulfuric acid and measurement at 25°C or the reduced viscosity determined by measuring a solution of 0.25 g of polymer in 100 g o-dichlorobenzene/phenol (1:1) at 30°C.

Table 1: Molecular weight increase of polyamide 6.6 (predamaged).

/7

	Teile pro 100 Teile PA 6.6 gehindertes Phenol ①		Teile pro 100 Teile PA 6.6 Epoxidharz ②		red. Visk. in o-Di- chlor- benzol/ phenol (dl/g) ③	Viskosi- tätzahl in 96% iger ④ H ₂ SO ₄ [ml/g]
Beispiel ⑤	-	Vergleichsbeispiel ⑥	-		1,60	168
2	0,5	Irganox 1425	0,5	GT 6071	n.b. ⑦	178
3	1	Irganox 1425	1	GT 6071	n.b.	197
4	1	Irganox 1425	2	GT 6071	1,96	n.b.
5	2	Irganox 1425	1	GT 6071	n.b.	192
6	1	Irganox 1222	1	GT 6071	n.b.	196

Key: 1 Parts per 100 parts PA 6.6 hindered phenol
2 Parts per 100 parts PA 6.6 epoxy resin
3 Reduced viscosity in o-dichlorobenzene/phenol (dL/g)

- 4 Viscosity number in 96% H₂SO₄ (mL/g)
 5 Example
 6 Comparative example
 7 Not determined

Table 2: Molecular weight increase of polyamide 6.6.

	Teile pro 100 Teile PA 6.6 gehindertes Phenol ①		Teile pro 100 Teile PA 6.6 Epoxidharz ②		red. Visk. (dl/g) ③	Viskosi- tätszahl [ml/g] ④
Beispiel 7	-	Vergleichsbeispiel	-	-	1,80	181
⑤ 8	0,5	⑥ Irganox 1425	0,5	GT 6071	n.b. ⑦	229
9	1	Irganox 1425	1	GT 6071	2,60	n.b.
10	1	Irganox 1222	1	GT 6071	n.b.	255.
11	1	Irganox 1425	1	GT 6099	n.b.	232

⑦ n.b. = nicht bestimmt

- Key: 1 Parts per 100 parts PA 6.6 hindered phenol
 2 Parts per 100 parts PA 6.6 epoxy resin
 3 Reduced viscosity (dL/g)
 4 Viscosity number (mL/g)
 5 Example
 6 Comparative example
 7 Not determined

Tables 1 and 2 show a distinct rise of reduced viscosity, which expresses a molecular weight increase.

Examples 12-23:

A polyamide 6 (Durethan® B30S) is kneaded over a period of 30 minutes at a temperature of 232°C under nitrogen in a Plasticorder from the Brabender Co. with a W50 mixing chamber and the torque determined as a function of time. The reduced viscosity and melt flow index are then measured. The values listed in Table 3 are determined.

Table 3: Molecular weight increase of polyamide 6.

/8

	Teile pro ① 100 Teile PA 6 gehindertes Phenol		Teile pro ② 100 Teile PA 6 Epoxidharz		Drehmoment (N·m) nach min ③		MVI ④ 225/2,16 g/10 min	Visko- sitäts- zahl ⑤ ml/g
					10	30		
Bsp. ⑥ 12	Vergleichsbeispiel ⑦		-	-	3,7	4,0	23,7	129
13	1	Irganox 1425	1	GT 6071	6,6	9,4	6,0	137
14	0,5	Irganox 1425	1	GT 6071	6,9	9,5	7,0	145
15	0,25	Irganox 1425	1	GT 6071	7,0	9,3	7,7	143
16	0,25	Irganox 1425	2	GT 6071	12,8	13,6	4,2	138
17	1	Irganox 1222	1	GT 6071	7,6	13,5	5,3	150
18	0,25	Irganox 1425	1	GT 6071	7,1	11,0	5,4	152
	0,25	Irganox 1222						
19	0,5	Irganox 1425	1	BSG	16,9	25,1	1,6	181

- Key:
- 1 Parts per 100 parts PA 6 hindered phenol
 - 2 Parts per 100 parts PA 6 epoxy resin
 - 3 Torque (N·m) after 10 minutes, after 30 minutes
 - 4 MFI 225/2.16, g/10 min
 - 5 Viscosity number, mL/g
 - 6 Example
 - 7 Comparative example

The increase in torque and the reduced viscosity, as well as the reduction of melt flow index show a distinct molecular weight increase in the samples treated according to the invention.

Table 4: Molecular weight increase of polyamide 6.

Beispiel ①	Teile pro ② 100 Teile PA 6 gehindertes Phenol	Teile pro ③ 100 Teile PA 6 Epoxidharz	Drehmoment (N·m) ④ nach min		MVI ⑤ 225/2,16 g/10 min	Visko- sitäts- zahl ⑥ ml/g
			10	30		
20	1 Irganox 1425	1 BFG	10,6	13,9	n.b.	156
21	1 Irganox 1425	1 BBG	17,8	20,0	n.b.	185
22	1 Irganox 1425	1 GY 281	18,9	20,5	n.b.	192
23	1 Irganox 1222	1 GY 281	22,0	20,4	n.b.	188

- Key:
- 1 Example
 - 2 Parts per 100 parts PA 6 hindered phenol
 - 3 Parts per 100 parts PA 6 epoxy resin
 - 4 Torque (N·m) after 10 minutes, after 30 minutes
 - 5 MFI 225/2.16, g/10 min
 - 6 Viscosity number, mL/g
 - 7 Not determined

Examples 24-26:

Durethan B 30S is processed with the mentioned additives at 50 rpm on a twin-screw extruder Haake Rheocord 90 at 240°C. The values listed in Table 5 are determined.

Table 5: Molecular weight increase of polyamide 6.

Beispiel ①	Teile pro ② 100 Teile PA 6 gehindertes Phenol	Teile pro ③ 100 Teile PA 6 Epoxidharz	Viskositäts- zahl ④ ml/g
24	ohne Zusatz	(Vergleichsbeispiel)	131
25	0,25 ⑤	1 GT 6071 ⑥	134
26	0,25	1 GT 6071	135

- Key:
- 1 Example
 - 2 Parts per 100 parts PA 6 hindered phenol
 - 3 Parts per 100 parts PA 6 epoxy resin

- 4 Viscosity number, mL/g
 5 Without additive
 6 (Comparative example)

Examples 27-28:

Polyamide 6.6 Ultramid A3K is processed with the mentioned additives at 1000 rpm and 280°C on a twin screw extruder of Werner and Pfleiderer ZSK 25. The values listed in the table are obtained.

Table 6: Molecular weight increase of polyamide 6.6.

Beispiel ①	Teile pro ② 100 Teile PA 6 gehindertes Phenol	Teile pro ③ 100 Teile PA 6 Epoxidharz	red. ④ Viskosität (dl/g)	MVI ⑤ 275/2,16 [g/10 min]
27	ohne Zusatz ⑥	(Vergleichsbeispiel)	1,40	80
28	0,1 Irganox 1425	2 GT 6071 ⑦	1,60	21

- Key: 1 Example
 2 Parts per 100 parts PA 6 hindered phenol
 3 Parts per 100 parts PA 6 epoxy resin
 4 Reduced viscosity (dL/g)
 5 MFI 275/2,16, (g/10 min)
 6 Without additive
 7 (Comparative example)

Examples 29-36:

Polyamide 6.6 Durethan B 30S is processed with the mentioned additives at 240°C and 100 rpm on a twin screw extruder of Werner and Pfleiderer ZSK 25. The values listed in the table are determined.

Table 7: Molecular weight increase of polyamide 6.

/10

Beispiel ①	Teile pro ② 100 Teile PA 6 gehindertes Phenol	Teile pro ③ 100 Teile PA 6 Epoxidharz	MVI ④ 225/2,16 g/10 min	red. ⑤ Viskosität (dl/g)
29	ohne Zusatz ⑥	(Vergleichsbeispiel) ⑦	15,0	1,32
30	0,25 Irganox 1425	0,25 GT 6071	13,8	1,40
31	0,25 Irganox 1425	0,50 GT 6071	12,0	1,44
32	0,50 Irganox 1425	0,50 GT 6071	10,6	1,48
33	1,00 Irganox 1425	1,00 GT 6071	11,0	1,56
34	0,05 Irganox 1425	2,00 GT 6071	6,1	n.b. ⑧
35	0,10 Irganox 1425	2,00 GT 6071	3,5	1,64
36	0,25 Irganox 1425	2,00 GT 6071	4,8	1,64

- Key:
- 1 Example
 - 2 Parts per 100 parts PA 6 hindered phenol
 - 3 Parts per 100 parts PA 6 epoxy resin
 - 4 MFI 225/2.16, g/10 min
 - 5 Reduced viscosity (dL/g)
 - 6 Without additive
 - 7 (Comparative example)//
 - 8 Not determined

Examples 37-40:

A Polyamide 6 production waste (from production of painted hubcaps, about 25% glass fiber fraction) is kneaded under nitrogen at a temperature of 228°C in a Plasticorder from the Brabender Co. with a W50 mixing chamber. The following values are determined.

Table 8: Molecular weight increase of polyamide 6 production waste.

① Beispiel	Teile pro ②	Teile pro ③	Drehmoment (N·m) ④			red. ⑥
	100 Teile PA 6 gehindertes Phenol	100 Teile PA 6 Epoxidharz	nach min			Viskosität [dl/g]
37	ohne Zusatz ⑥	(Vergleichsbeispiel) ⑦	7,9	7,3	6,6	1,00
38	1 Irganox 1425	1 GY 281	30,8	26,9	23,6	1,56
39	1 Irganox 1425	1 GT 6071	17,0	18,0	16,7	1,28
40	1 Irganox 1425	1 GT 6071	19,4	18,2	15,9	1,28

- Key: 1 Example
 2 Parts per 100 parts PA 6 hindered phenol
 3 Parts per 100 parts PA 6 epoxy resin
 4 Torque (N·m) after 10 minutes, after 20 minutes, after 30 minutes
 5 Reduced viscosity (dL/g)
 6 Without additive
 7 (Comparative example)

Examples 41 and 42:

Polyamide 6 production waste (from production of painted hubcaps, about 25% glass fiber content) processed with the mentioned additive at 240°C and 100 rpm on a twin screw extruder of Werner and Pfleiderer ZSK 25. The values listed in the table are determined.

Table 9: Molecular weight increase of polyamide (production waste).

① Beispiel	Teile pro ②	Teile pro ③	MVI ④	red. ⑤
	100 Teile PA 6 gehindertes Phenol	100 Teile PA 6 Epoxidharz	225/2,16 g/10 min	Viskosität (dl/g)
41	ohne Zusatz ⑥	(Vergleichsbeispiel) ⑦	7,9	1,08
42	0,25 Irganox 1425	0,25 GT 6071	1,5	1,36

Key:	1	Example
	2	Parts per 100 parts PA 6 hindered phenol
	3	Parts per 100 parts PA 6 epoxy resin
	4	MFI 275/2,16, (g/10 min)
	5	Reduced viscosity (dL/g)
	6	Without additive
	7	(Comparative example)

Claims

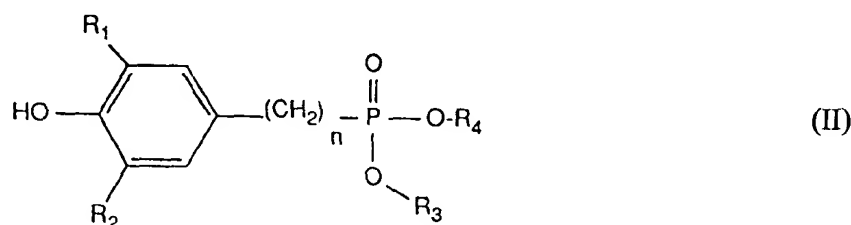
1. Process for a molecular weight increase of polyamide, characterized by the fact that a polyamide is heated above the melting point (glass transition point) of polyamide with addition of a polyfunctional epoxy resin and a sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester.

2. Process according to Claim 1, characterized by the fact that a recycled polyamide is used, for example, for production wastes, valuable material collection or recycling obligations.

3. Process according to Claim 1, characterized by the fact that the polyfunctional epoxy resin is an aromatic epoxy resin with two, three or four glycidyl groups.

4. Process according to Claim 1, characterized by the fact that the polyfunctional epoxy resin is a diglycidyl ether based on bisphenols, chosen from 2,2-bis-(4-hydroxyphenyl)propane (bisphenol A), bis-(4-hydroxyphenyl)methane or mixtures of bis-(ortho/para-hydroxyphenyl)methane (bisphenol F), 4,4'-dihydroxybiphenyl or 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene.

5. Process according to Claim 1, characterized by the fact that the sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester corresponds to the formula



in which

R_1 denotes isopropyl, tert-butyl, cyclohexyl or cyclohexyl substituted with 1 to 3 $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl groups;

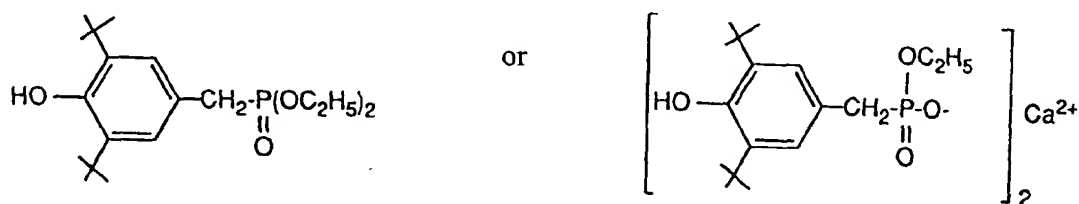
R_2 denotes H, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl, cyclohexyl or cyclohexyl substituted with 1 to 3 $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl groups

R_3 denotes C_1 - C_{20} alkyl or substituted or unsubstituted phenyl or naphthyl;

R_4 denotes H, $M^{2+}/2$, C_1 - C_{20} alkyl or substituted or unsubstituted phenyl or naphthyl;

$M^{2+}/2$ denotes a divalent metal cation per two phenol molecules and
n equals 1-6.

6. Process according to Claim 1, characterized by the fact that the sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester is a compound of the formula



7. Process according to Claim 1, characterized by the fact that 0.1 to 10 parts of polyfunctional epoxy resin and 0.01 to 5 parts sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester are used per 100 parts of polyamide.

8. Process according to Claim 1, characterized by the fact that 0.2 to 2.5 parts polyfunctional epoxy resin and 0.05 to 1 part sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester are used per 100 parts polyamide.

9. Process according to Claim 1, characterized by the fact that polyamide 6 or polyamide 6.6 or their mixtures are used as polyamide.

10. Use of a mixture containing a polyfunctional epoxy resin and a sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester for a molecular weight increase of polyamide.

11. Mixture containing a polyfunctional epoxy resin, a sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester and a polyamide.

12. Mixture containing a polyfunctional epoxy resin, a sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester and a recycled polyamide or thermally and/or hydrolytically predamaged polyamide.

13. Polyamide containing a polyfunctional epoxy resin and a sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester.

14. Recycled polyamide containing a polyfunctional epoxy resin and a sterically hindered hydroxyphenylalkylphosphonic acid ester or semiester.